

Process for galvanic treatment with pulsed currents

Patent number: EP0448888

Publication date: 1991-10-02

Inventor: PANZA MICHEL (FR); PANZA PASCAL (FR); BURICAND PAUL (FR); GIRODIE CHRISTINE (FR); WILLMOTTE REMI (FR); JOLY GUY (FR)

Applicant: MICHEL S A ETS (FR)

Classification:

- **international:** C25D1/08; C25D5/18

- **european:** C25D1/08; C25D5/18

Application number: EP19900400825 19900327

Priority number(s): EP19900400825 19900327

Also published as:

MA22090 (A1)

PT97141 (B)

Cited documents:

EP0079642

EP0038104

[Report a data error here](#)

Abstract of EP0448888

According to the invention the galvanic treatment by a deposition of nickel, by itself or mixed, is carried out using pulsed currents in which the time of application of the cathode current (T_c) is between 0.1 and 10 ms, and this makes it possible to limit the blocking of components incorporating small-sized hollows (100 to 400 μ m) in particular in the case of production of a rotary printing stencil. The pulsed current is either a simple current or preferably an inverted current with a rate of application of the anode current (T_a) of between 0.5 and 10 ms and a rest time shorter than 10 ms.

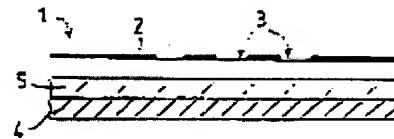


FIG 1A

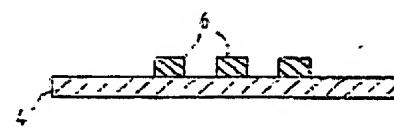


FIG 1B

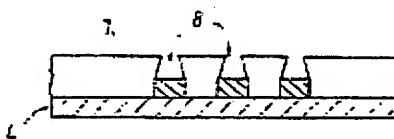


FIG 1C

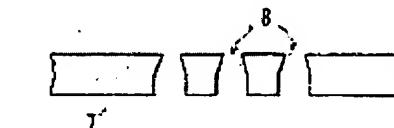


FIG 1D

FIG 1

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

This Page Blank (uspto)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication: **0 448 888 A1**

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑬ Numéro de dépôt: **90400825.7**

⑬ Int. Cl.5: **C25D 1/08, C25D 5/18**

⑭ Date de dépôt: **27.03.90**

⑭ Date de publication de la demande:
02.10.91 Bulletin 91/40

⑭ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑭ Demandeur: **ETS MICHEL S.A.**
Valsonne
F-69170 Tarare(FR)

⑭ Inventeur: **Panza, Michel**
"Les Gays", Dareizé
F-69490 Pontcharra/Turdine(FR)
Inventeur: **Panza, Pascal**
avenue Bougault, Lot. La Croix Blanche
F-38640 Claix(FR)
Inventeur: **Buricand, Paul**

Valsonne
F-69170 Tarare(FR)
Inventeur: **Girodie, Christine**
43, boulevard Paul Doumer
F-51100 Reims(FR)
Inventeur: **Willmotte, Rémi**
10, chemin de la Garenne
F-51140 Chalons-sur-Vesle(FR)
Inventeur: **Joly, Guy**
47, allée des Champenois
F-51100 Reims(FR)

⑭ Mandataire: **Descourtieux, Philippe et al**
CABINET BEAU de LOMENIE 55 rue
d'Amsterdam
F-75008 Paris(FR)

⑮ Procédé de traitement galvanique par courants pulsés.

⑯ Selon l'invention, le traitement galvanique par dépôt de nickel, seul ou en mélange, est réalisé par des courants pulsés dont le temps d'imposition du courant cathodique (T_c) est compris entre 0,1 et 10ms, ce qui permet de limiter le bouchage de pièces comportant des évidements de dimension réduite (100 à 400 μm) en particulier dans le cas de réalisation de pochoir rotatif pour impression. Le courant pulsé est soit un courant simple soit de préférence un courant inversé avec un taux d'imposition du courant anodique (T_a) compris entre 0,5 et 10ms et un temps de repos inférieur à 10ms.

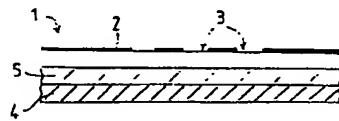


FIG 1A

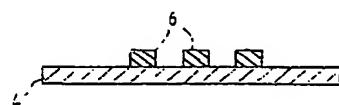


FIG 1B

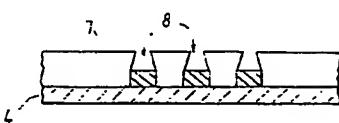


FIG 1C

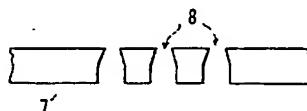


FIG 1D

FIG 1

EP 0 448 888 A1

La présente invention concerne le traitement galvanique par dépôt de nickel seul ou avec d'autres métaux. Elle concerne plus particulièrement la réalisation de pochoirs rotatifs pour l'impression textile, et de manière générale le traitement galvanique de pièces comportant des évidements de dimension réduite, de l'ordre de 100 à 400 micromètres.

Le pochoir gravé est réalisé classiquement par galvanoplastie en courant continu. Partant du dessin que l'on veut imprimer, on réalise un film négatif trame. On reporte le dessin trame par exposition du film sur une enduction photosensible recouvrant un rouleau, qui fait office de matrice du pochoir à fabriquer. Après isolation et développement, on dissout l'enduction correspondant aux zones non exposées. La matrice jouant le rôle de cathode est placée dans le bain galvanique, par exemple au sulfamate de nickel à raison de 250 à 450 g/l. Le dépôt de nickel s'effectue régulièrement sur la surface extérieure de la matrice ; les zones correspondant à l'enduction isolante forment les points de trame dans le dépôt. Le cylindre consistant dans le dépôt de nickel est ensuite décollé de la matrice et constitue le pochoir. Lorsque l'épaisseur du dépôt de nickel est supérieure à celle de l'enduction, on constate que le dépôt prend une forme conique en périphérie des points de trame, ayant tendance à obturer l'orifice du point. Le taux d'obturation ou coefficient de bouchage est au minimum de 35%. Ainsi pour obtenir sur son pochoir un point de 180 micromètres, le graveur doit partir d'un point théorique de 300 micromètres ce qui est difficilement réalisable au trame. Ce taux élevé d'obturation est une limitation importante de la technique galvanique pour la réalisation de pièces comportant des évidements de dimension réduite, du type pochoirs.

On a cherché à remédier à cet inconvénient en réalisant des pochoirs de faible épaisseur, inférieure à 70 micromètres, mais le démoulage est difficile, et le pochoir a une durée de vie plus courte. On a aussi réalisé des pochoirs en deux étapes. La première étape consiste à obtenir un pochoir de faible épaisseur, comme indiqué ci-dessus ; la seconde consiste à poursuivre le traitement galvanique sur le pochoir démoulé et monté sur un axe tournant, de sorte que le dépôt s'effectue sur les deux faces du pochoir. Outre la difficulté de démoulage, cette technique comporte d'autres inconvénients : manipulations successives, nécessité d'utiliser deux bains, risques de délamination des dépôts en particulier s'il y a passivation du premier dépôt.

Or on a trouvé et c'est ce qui fait l'objet de l'invention un procédé de traitement galvanique par dépôt de nickel, seul ou en mélange avec un autre métal, de pièces comportant des évidements de dimension réduite, de l'ordre de 100 à 400 micro-

mètres qui pallie les inconvénients précités en ce qu'il permet de limiter le taux d'obturation desdits évidements.

5 Selon l'invention, le procédé galvanique utilise des courants pulsés dont le temps d'imposition du courant cathodique (Tc) est compris entre 0,1 et 10 ms.

10 L'utilisation des courants pulsés, à impulsions carrées, en galvanoplastie est connue pour les dépôts continus, en particulier par les travaux de LANDOLT. Elle a permis de mettre en oeuvre de plus fortes densités de courant qu'en courant continu et d'améliorer la répartition du dépôt.

15 C'est le mérite de l'invention que d'avoir mis en évidence que l'utilisation des courants pulsés dans certaines conditions permettait de réduire le phénomène de bouchage des évidements de dimensions réduites. On peut essayer d'expliquer ce résultat en disant que les conditions en question, à 20 savoir Tc compris entre 0,1 et 10 ms, sont telles qu'au cours de l'électrodéposition la diffusion a une durée faible, ce qui limiterait la croissance anarchique de germes de cristallisation.

25 Les courants pulsés utilisés sont par exemple des courants pulsés simples ayant un temps de repos (Tr) compris entre 1 et 15ms et une densité de courant du pic cathodique comprise entre 4 et 30A/dm².

30 Dans le cas de la réalisation d'un pochoir rotatif pour impression textile, utilisant des courants pulsés simples définis ci-dessus, le taux d'obturation est au plus de 30 %, ce qui constitue une amélioration sensible.

35 Mais on a trouvé que le taux d'obturation pouvait être réduit dans des proportions importantes, en utilisant des courants pulsés inversés ayant un temps de repos inférieur à 10ms, un temps d'imposition du courant anodique (Ta) compris entre 0,5 et 10 ms, une densité de courant du pic cathodique comprise entre 4 et 40A/dm² et une densité de courant du pic anodique comprise entre 1 et 20A/dm².

40 45 Cette performance pourrait être due à une décharge particulièrement rapide de la double couche électrique au voisinage de la cathode.

Dans le cas de réalisation d'un pochoir rotatif pour impression textile, utilisant des courants pulsés inversés définis ci-dessus, le taux d'obturation est au plus de 25%.

50 De préférence le bain galvanique comporte de 550 à 600mg/l de sulfamate de nickel.

55 D'autres avantages et caractérisques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va être faite d'un exemple de traitement galvanique pour la réalisation d'un pochoir rotatif, illustré par le dessin annexé dans lequel :

La figure 1A à 1D illustre les étapes de réalisation d'une gravure par galvanoplastie, selon des

coupes longitudinales,

La figure 2 est une représentation de la courbe densité de courant/temps d'un courant pulsé simple,

La figure 3 est une représentation de la courbe transitoire potentiel/temps en réponse à une impulsion carrée de courant,

La figure 4 est une représentation de la courbe densité de courant/temps d'un courant pulsé inversé.

Pour obtenir par galvanoplastie une pièce gravée dont la gravure reproduit un dessin déterminé, on confectionne un film négatif tramé 1, selon la technique de tramage bien connue. Le négatif tramé 1 représenté sur la figure 1A comporte des zones opaques 2 qui délimitent des zones transparentes 3 ; ce sont les zones transparentes 3 qui correspondent au dessin à imprimer dans le cas d'un pochoir pour impression notamment textile.

Le négatif tramé 1 est placé au-dessus d'une matrice 4 dont la surface extérieure est revêtue d'une enduction photosensible 5. La matrice 4 est un rouleau dans le cas d'un pochoir rotatif.

Après isolation, les parties de l'enduction photosensible 5 non exposée sont dissoutes, tandis que les parties exposées, insolubilisées, forment des proéminences 6 sur la surface de la matrice 4 (figure 1B).

L'ensemble matrice 4/proéminence 6 est placé dans un bain galvanique à base de sulfamate de nickel. La matrice 6 joue le rôle de cathode. Un dépôt 7 de nickel se forme d'abord de manière uniforme sur la surface de la matrice, entourant les proéminences 6, puis, lorsque l'épaisseur du dépôt augmente au-delà de l'épaisseur des proéminences, le dépôt présente des trous 8 au niveau desdites proéminences 6 ; ces trous 8 constituent les points de tramage (figure 1C). Lorsque son épaisseur est suffisante, le dépôt 7 est décollé de la matrice 4 et forme le pochoir (figure 1D).

On constate que les points 8 n'ont pas des parois 9 verticales et régulières, mais que ces parois 9 ont une forme conique qui tend à boucher partiellement l'évidement dû à la présence d'une proéminence 6. Le taux d'obturation ou coefficient de bouchage correspond à la partie de l'évidement initial qui est occupée par les excroissances coniques du dépôt. On comprend que lorsque les évidements sont destinés à contenir un fluide d'impression, ce phénomène de bouchage est un handicap.

Selon l'invention, le courant mis en oeuvre lors du traitement galvanique n'est pas un courant continu, mais un courant pulsé dont le temps d'imposition du courant cathodique est compris entre 0,1 et 10ms.

On a représenté sur la figure 2 la courbe densité de courant/ temps d'un courant pulsé sim-

ple. Un courant de ce type se caractérise par sa période T qui se décompose en un temps d'imposition du courant cathodique Tc et en un temps de repos Tr, et par la densité de courant du pic cathodique Jc.

On a représenté sur la figure 3 la courbe transitoire potentiel/temps en réponse à une impulsion carrée de courant. La variation du potentiel pendant le temps Tc d'imposition du courant cathodique se produit en plusieurs étapes distinctes. La première étape est quasiment instantanée ; elle correspond à la charge de la double couche électrochimique au voisinage de la cathode, depuis le potentiel Vo au temps initial To au potentiel V1. La deuxième étape correspond au palier faradique, le potentiel restant constant. Pendant la troisième étape qui expire avec le temps Tc, le potentiel augmente progressivement jusqu'à V2. La quatrième étape, qui commence avec le temps de repos Tr, correspond à la décharge de la double couche électrochimique.

Le demandeur a constaté que l'électrodéposition du nickel, lors du traitement galvanique, se fait dans des conditions différentes selon que l'on se trouve dans la deuxième, la troisième ou la quatrième étape, et que le phénomène de bouchage se produit pour les dépôts réalisés préférentiellement pendant la troisième et la quatrième étapes. Ainsi le choix du temps d'imposition du courant cathodique, compris entre 0,1 et 10ms, a pour but de diminuer le temps global de diffusion tout en conservant le palier faradique.

On est parti d'un bain galvanique ayant la composition approximative suivante : sulfamate de nickel de 550 à 600g/l, chlorure de nickel de 5 à 15 g/l, acide borique de 30 à 40 g/l, le pH étant compris entre 3,5 et 4,5 ; la température entre 40 et 70 °C. Les anodes étaient en nickel électrolytique ou en nickel dépolarisé au soufre. On avait ajouté comme ductilisant du 0-sulfimide benzoïque, et pour faciliter le démoulage du 2 butyne 1-4 diol, à raison de quelques mg/l.

Dans un premier exemple de réalisation, le courant pulsé simple avait les paramètres suivants ; Tc = 10ms, Tr = 3 ms, Jc = 8,6 A/dm². On a réalisé un pochoir ayant une épaisseur de 90 micromètres. Le taux d'obturation constaté a été de 30 %.

Dans un second exemple de réalisation, le courant pulsé était un courant pulsé inversé, du type de celui représenté sur la figure 4, dans lequel le temps d'imposition du courant cathodique Tc est immédiatement suivi d'une inversion anodique pendant un temps Ta. Les paramètres étaient les suivants : Tc = 10ms, Ta = 3 ms, Tr = 0,1ms, Jc = 13 A/dm², Ja = 5 A/dm². Avec le même bain et les mêmes conditions opératoires que dans le premier exemple, on a réalisé un pochoir ayant une

épaisseur de 90 micromètres. Le taux d'obturation constaté a été de 20 %.

Le demandeur explique ce bon résultat par le fait que pendant l'inversion, qui stoppe la diffusion, il se produirait un phénomène de dissolution partielle du dépôt qui a été réalisé pendant la phase cathodique, et cette dissolution se produirait préférentiellement dans les zones à plus faibles densités de courant, c'est-à-dire à l'intérieur des évidements. La dissolution anodique créerait une faible pellicule de nickel oxydé, qui empêcherait localement la croissance des cristaux par épitaxie.

L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation qui ont été décrits à titre d'exemple mais en couvre toutes les variantes. En particulier l'invention n'est pas limitée au dépôt de nickel seul, mais concerne aussi les dépôts de nickel en mélange avec d'autres métaux, par exemple cobalt ou tungstène.

Revendications

1. Procédé de traitement galvanique par dépôt de nickel, seul ou en mélange avec un autre métal, permettant de limiter le bouchage de pièces comportant des évidements de dimension réduite, de l'ordre de 100 à 400 micromètres, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre des courants pulsés dont le temps d'imposition du courant cathodique (T_c) est compris entre 0,1 et 10ms.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le courant pulsé est un courant pulsé simple ayant un temps de repos (T_r) compris entre 1 et 15 ms et une densité de pic cathodique comprise entre 4 et 30A/dm².
3. Procédé de traitement galvanique pour la réalisation de pochoir rotatif pour l'impression selon la revendication 2 dans lequel le taux d'obturation est au plus de 30%.
4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le courant pulsé est un courant pulsé inversé ayant un temps de repos (T_r) inférieur ou égal à 10ms, un temps d'imposition du courant anodique (T_a) compris entre 0,5 et 10ms, une densité du pic cathodique comprise entre 4 et 40A/dm² et une densité du pic anodique comprise entre 1 et 20A/dm².
5. Procédé de traitement galvanique pour la réalisation de pochoir rotatif pour l'impression selon la revendication 4 dans lequel le taux d'obturation est au plus de 25%.
6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé

en ce que le bain galvanique de nickelage comporte de 550 à 600mg/l de sulfamate de nickel.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

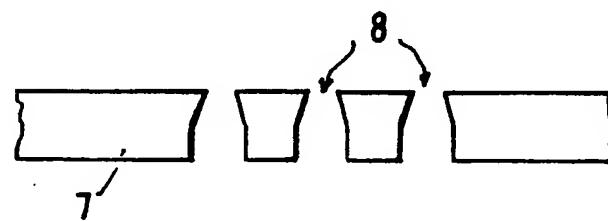
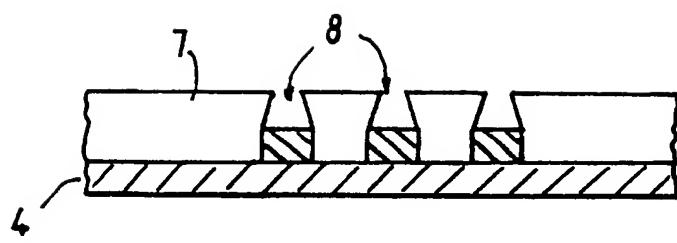
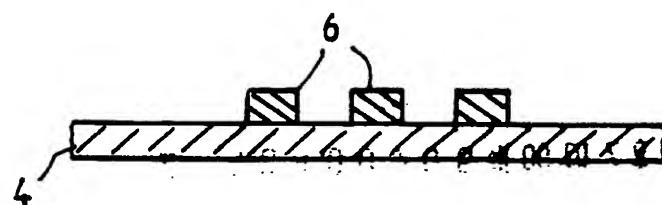
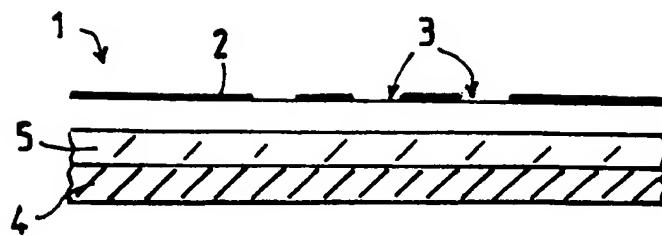
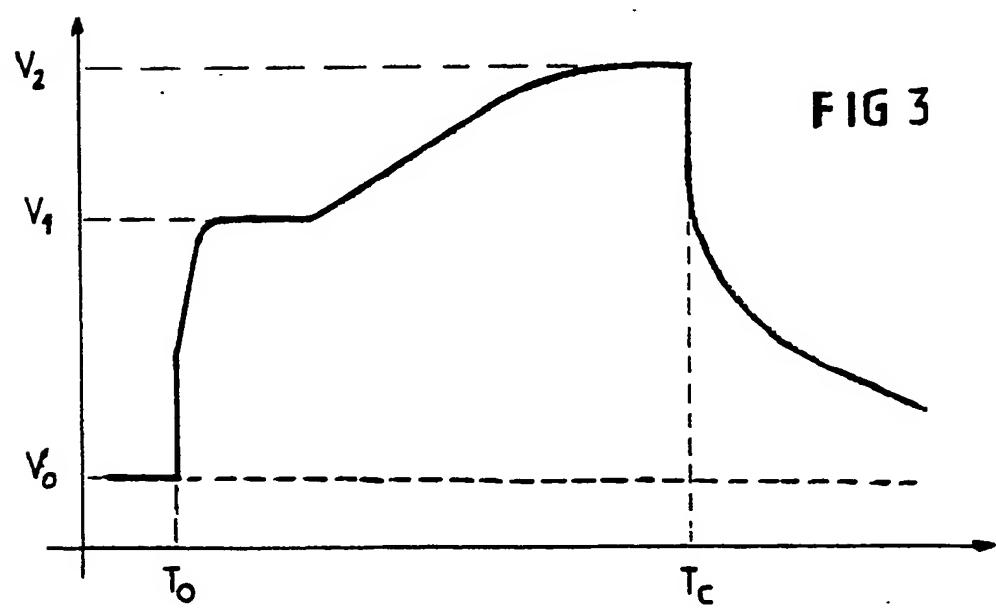
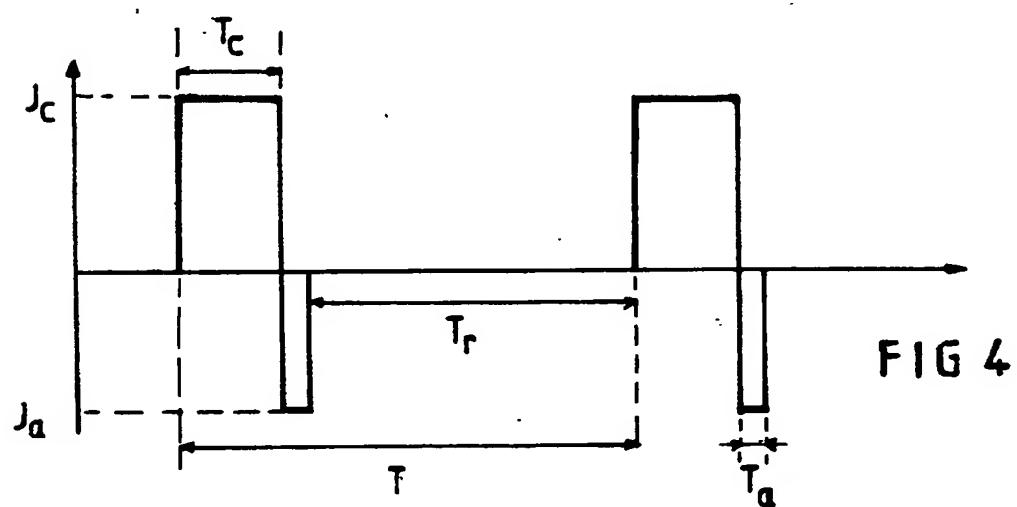
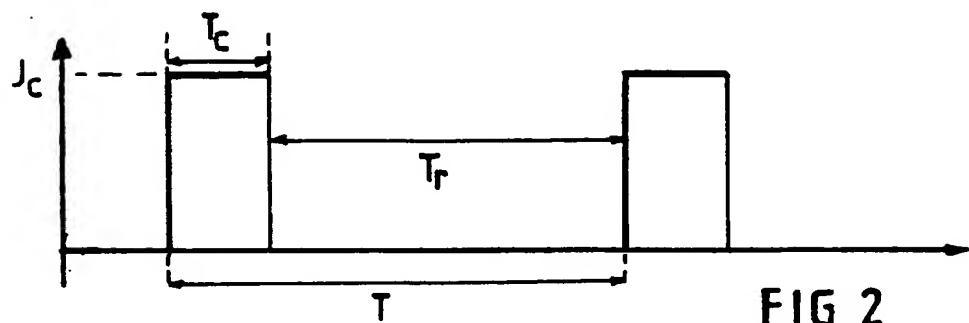


FIG 1





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 079 642 (VECO BEHEER) * En entier *	1,2,3	C 25 D 1/08 C 25 D 5/18
A	---	4,5	
A	EP-A-0 038 104 (STORK SCREENS) ---	6	
A	J.K. DENNIS et al.: "Nickel and Chromium Plating", 1972, pages 60-61, Newnes-Butterworths, London, GB -----		
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)			
C 25 D 1/08 C 25 D 5/18			
<p>Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
La Haye	06 novembre 90	VAN LEEUWEN R.H.	
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons</p> <p>&: membre de la même famille, document correspondant</p>			

This Page Blank (uspto)